

*Линда ПОБУЛЬ, И. КЛЕСМЕНТ, Я. АРРО*

## СОСТАВ ФЕНОЛОВ ТЯЖЕЛОЙ СЛАНЦЕВОЙ СМОЛЫ

### 3. РЕЗУЛЬТАТЫ ОКИСЛЕНИЯ СУММАРНЫХ ФЕНОЛОВ

Как известно, при окислении ароматических углеводов перманганатом калия циклические структуры сохраняют стабильность. Другое дело, если ароматическое кольцо связано с гидроксильными или эфирными группами, — тогда расщепляется и ароматическая структура [1]. Боковые алифатические цепи, связанные с ядром непосредственно или через кислородный мостик, окисляются в алифатические монокарбоновые кислоты. Предполагается, что алифатические дикарбоновые кислоты образуются из цепей, оба конца которых связаны с вышеуказанными структурными элементами. Алкилароматические углеводороды, а также полициклические фенолы и эфиры, наоборот, окисляются в ароматические кислоты. Таким образом, исследование продуктов окисления ароматических соединений, в частности фенолов сланцевой смолы, может дать много ценной информации о составе анализируемой смеси. Большинство работ в этой области посвящено окислению фенолов кислородом воздуха [2]. Только в [3] продукты окисления фенолов тяжелой сланцевой смолы исследовались перманганатом калия. При этом были идентифицированы алифатические монокарбоновые ( $C_3$ — $C_7$ ) и дикарбоновые ( $C_4$ — $C_6$ ) кислоты, а из ароматических — лишь фталевая и тримеллитовая. Так как в [3] состав образующихся кислот количественно не анализировался, то трудно делать какие-либо серьезные выводы о структуре возможных ароматических окиссоединений. Поэтому такого рода исследования целесообразно повторить, тем более что в последнее время достигнут значительный успех в анализе карбоновых кислот, в частности бензолкарбоновых, методом ГЖХ. В свете вышесказанного, нами при исследовании фенолов тяжелой сланцевой смолы методом окисления особое внимание уделялось анализу продуктов окисления.

### Экспериментальная часть

В качестве исследуемых веществ брали суммарные фенолы, выделенные из генераторной смолы полукоксования сланца-кукерсита, а также четыре дистиллированные из них фракции. При остаточном давлении  $10^{-2}$ — $10^{-3}$  мм рт. ст. фракции фенолов имели следующие температуры кипения: 1) до  $100^\circ\text{C}$  ( $300^\circ$  при 760 мм рт. ст.), 2)  $100$ — $150^\circ$ ; 3)  $150$ — $200^\circ$ ; 4)  $200$ — $250^\circ$ . Общий выход дистиллята составил 71%. Подробная характеристика фенолов будет представлена в дальнейших работах. Методика окисления взята из [4]. Суммарные фенолы окисляли при температурах  $95$  и  $20^\circ$ , а фракции фенолов — только при  $20^\circ$ . Продукты окисления экстрагировали из водного раствора гексаном (экстрагирует в основном монокарбоновые кислоты) и этиловым эфиром. Оставшийся после этого раствор упаривали досуха, и остаток еще раз



экстрагировали эфиром и ацетоном. Оба эфирных экстракта анализировали вместе. Количество щавелевой кислоты определяли химическими методами, поскольку она экстрагируется из водного раствора не полностью. Для этого щавелевую кислоту выделяли из раствора в виде кальциевой соли, разлагали эту соль серной кислотой и определяли количество свободной щавелевой кислоты титрованием раствора перманганатом калия. Содержание двуокиси углерода в продуктах окисления измеряли волюметрически.

Органические кислоты в виде их метиловых эфиров анализировали газохроматографически на приборе «Хром-4» с пламенно-ионизационным детектором на двух колонках из нержавеющей стали.

При количественном анализе алифатических дикарбоновых и ароматических кислот в качестве внутреннего стандарта применяли себациновую кислоту. Калибровочные коэффициенты для перевода высот хроматографических пиков в весовые проценты идентифицированных карбоновых кислот определяли из хроматограмм эталонных смесей.

### Результаты и обсуждение

Из проведенных экспериментов (табл. 1—3, рис. 1—3) следует, что выход и состав продуктов окисления сланцевых фенолов зависят как от температуры окисления, так и от состава фенольных фракций. Различны также выходы двуокиси углерода (от 13,6 до 51%) и щавелевой кислоты (от 6 до 30%). Между количествами этих соединений существует обратная зависимость — высокому выходу щавелевой кислоты соответствует низкий выход двуокиси углерода (см. табл. 2). При этом характерно, что доля углерода исходного вещества, переходящая в эти соединения, во всех опытах относительно постоянна: при окислении суммарных фенолов 51—57%, а при окислении фракций фенолов 37—50%. Это значит, что около половины исходного углерода сохраняет устойчивость при окислении перманганатом калия и превращается в карбоновые кислоты. Интересно отметить, что при окислении суммарных фенолов выходы кислот (экстрактов) почти такие же, как и при окислении суммарной сланцевой смолы [4], хотя следовало бы ожидать большего образования двуокиси углерода и щавелевой кислоты. Заниженные выходы последних обусловлены, по-видимому, различной

Таблица 1

Выход и элементный состав (%) продуктов окисления фенолов тяжелой сланцевой смолы при 20 °С

Исходное вещество	С	Н	Гексановый экстракт			Эфирный экстракт			Ацетоновый экстракт			Выход, % на исходное вещество
			вы-ход, г	С	Н	вы-ход, г	С	Н	вы-ход, г	С	Н	
Суммарные фенолы *	74,6	7,9	—	—	—	—	—	—	2,50**	27,0	2,0	68
„	74,6	7,9	0,36	67,3	10,9	1,80	51,7	5,8	1,13	24,8	3,5	81
Фракции												
1	71,9	7,5	0,12	69,8	9,4	1,25	51,2	4,9	0,82	26,1	3,7	63
2	71,4	8,0	0,21	63,7	10,4	1,20	46,4	5,4	1,94	25,5	3,3	100
3	77,5	9,0	0,46	69,2	11,3	1,78	45,1	5,5	1,80	25,0	3,2	111
4	77,4	8,8	0,62	65,9	10,6	2,07	57,3	7,3	0,72	25,5	3,3	95

\* При 95°.

\*\* Эфирный и ацетоновый экстракты анализировались вместе.



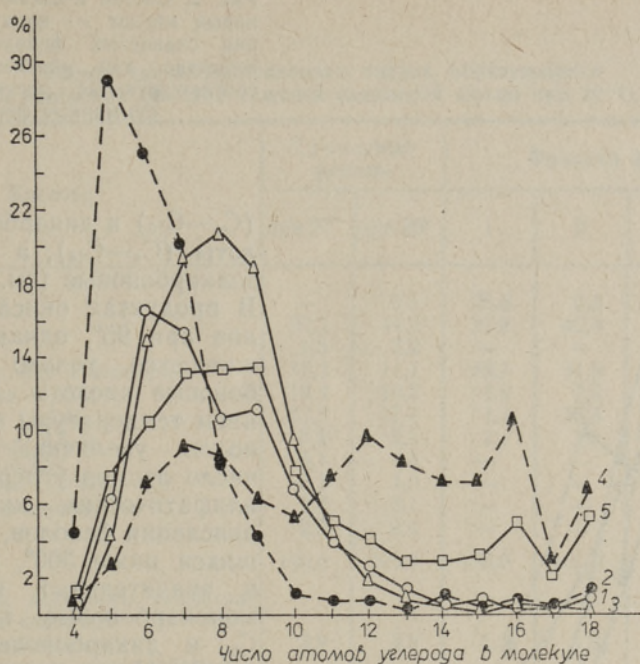


Рис. 1. Состав *n*-алкановых монокарбоновых кислот — продуктов окисления сланцевых фенолов. Исходное вещество для окисления: 1—4 — соответствующие дистилляты, 5 — суммарные фенолы.

температурой окисления, которая для суммарной смолы составляла 30°, а для суммарных фенолов — 20°.

В ходе подготовки проб органических кислот для хроматографии (отгонка растворителя, получение метиловых эфиров и др.) наиболее летучие кислоты испарялись. Поэтому на хроматограммах обнаруживаются кислоты только выше пропионовой. Это также объясняет большие расхождения в балансе углерода (табл. 2).

Продукты окисления как суммарных фенолов, так и их дистиллятных фракций при 20° содержат алифатические монокарбоновые

Таблица 2

Распределение углерода по продуктам окисления фенолов тяжелой сланцевой смолы при 20 °С, %

Исходное вещество	Гексановый экстракт	Эфирный экстракт	Ацетоновый экстракт	Щавелевая кислота	Двуокись углерода	Всего	Идентифицированные кислоты
Суммарные фенолы *	—	—	22,3(3,9) **	6	51	60,9	9,9
Фракции "	8,0	30,7	9,3(1,8)	24,5	26,4	91,4	45,3
1	3,4	25,6	8,6(0)	27,6	13,6	70,2	35,1
2	5,6	23,2	20,6(0)	30,0	20,0	78,8	41,2
3	11,3	28,6	16,0(0)	20,3	16,4	76,6	40,0
4	14,7	42,8	6,6(0,6)	13,7	27,3	99,1	37,3

\* При 95°.

\*\* В скобках указана доля углерода исходного вещества, содержащаяся в идентифицированных кислотах (исключая щавелевую).



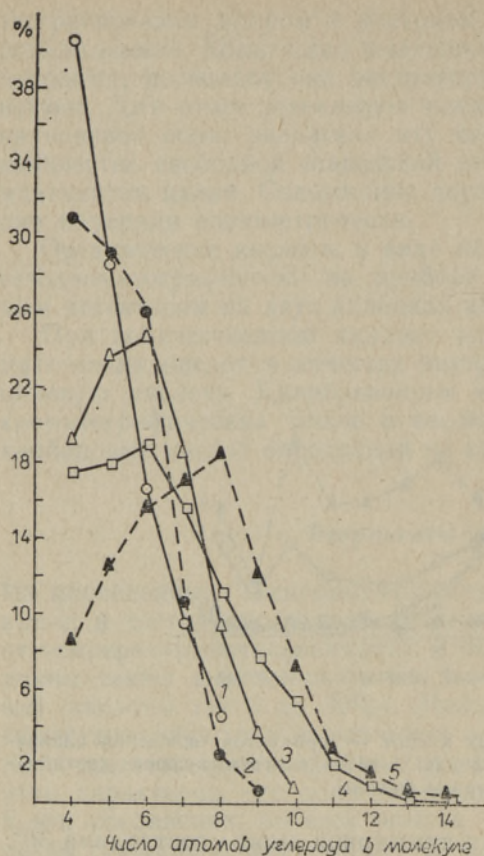


Рис. 2. Состав *n*-алкановых дикарбоновых кислот — продуктов окисления сланцевых фенолов. Исходное вещество для окисления: 1—4 — соответствующие дистилляты, 5 — суммарные фенолы.

( $C_4-C_{18}$ ) и дикарбоновые кислоты ( $C_4-C_{14}$ ), а также бензолкарбоновые (см. рис. 1—3). В продуктах окисления фенолов при  $95^\circ$ , однако, обнаруживаются только бензолкарбоновые кислоты. С повышением температуры кипения фенолов увеличивается также число атомов углерода в цепи алифатических кислот. При окислении фенолов, перегоняющихся ниже  $300^\circ$ , получаются в значительных количествах монокарбоновые кислоты до  $C_{10}$  и дикарбоновые кислоты до  $C_8$ . Но при окислении фенолов 4-й фракции (самой высококипящей) образуются монокарбоновые кислоты до  $C_{18}$  с преобладанием  $C_7$ ,  $C_{12}$ ,  $C_{16}$  и  $C_{18}$  (см. рис. 1). Дикарбоновые кислоты имеют в молекуле до 14 атомов углерода с максимальным содержанием  $C_8$ .

Если при окислении суммарных фенолов количества идентифицированных моно- и дикарбоновых кислот почти одинаковы, то в продуктах окисления фракций фенолов первые заметно преобладают над вторыми. И все же общее количество установленных алифатических структур остается низким (особенно при окислении низкокипящих фенолов) — не более 20% (см. табл. 3). Здесь, очевидно, определенную роль играет летучесть некоторых продуктов окисления.

С повышением температуры перегонки фенолов количество устойчивых к окислению ароматических структур падает (см. табл. 3). Учитывая достоверное наличие полициклических соединений в высококипящих фракциях, следовало бы ожидать обратную картину. В то же время при окислении дистиллятных фракций с повышением температуры их перегонки наблюдается также повышение выхода гексанового экстракта, т. е. монокарбоновых кислот (см. табл. 2). Это указывает на увеличение доли алифатических цепей (возможно, и полициклических фенолов) в высококипящих фракциях. Из результатов [5] следует, что эти фенолы должны быть в основном одноатомными.

Хроматограммы кислот, полученные при окислении суммарных фенолов, весьма похожи на хроматограммы продуктов окисления суммарной смолы [4]. Только в случае окисления фенолов из монокарбоновых кислот преобладают  $C_7-C_9$ , а содержание кислот выше  $C_{12}$  уже незначительно. При окислении же суммарной смолы образуется относительно много кислот  $C_9-C_{18}$ . Распределение монокарбоновых кислот, полученных при окислении 4-й фракции, аналогично их распределению в продуктах окисления суммарной смолы: и здесь, и там преобладают



Таблица 3

Состав идентифицированных кислот, образующихся при окислении фенолов тяжелой сланцевой смолы при 20 °С, %

Кислота	Суммарные фенолы		Фракции фенолов			
	при 95°	при 20°	1	2	3	4
Бензойная	—	0,9	26,8	0,5	7,8	—
Ортофталевая	29,1	44,3	28,9	42,4	34,4	36,8
Терефталевая	1,3	2,2	—	—	—	—
Нафтойные (1- или 2-изомеры)	12,2	11,1	33,1	31,9	30,5	43,4
Гемимеллитовая (1,2,3)	18,4	10,2	4,9	7,9	10,2	8,6
Тримеллитовая (1,2,4)	21,7	17,3	4,2	16,3	12,5	9,9
Меллофановая (1,2,3,4)	5,9	2,2	2,1	1,0	4,6	1,3
Пренитовая (1,2,3,5)	3,1	4,3	—	—	—	—
Пиромеллитовая (1,2,4,5)	3,1	4,0	—	—	—	—
Бензолпентакарбоновая	2,7	3,1	—	—	—	—
Меллитовая	2,5	0,4	—	—	—	—
Всего:	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
Доля углерода исходного вещества, переходящая в кислоты:						
в бензолкарбоновые	3,9	3,2	4,3	1,9	1,3	1,5
в алифатические монокарбоновые C <sub>4</sub> —C <sub>18</sub>	—	8,1	2,3	5,4	11,3	14,7
в алифатические дикарбоновые C <sub>4</sub> —C <sub>14</sub>	—	7,6	0,9	3,9	7,1	7,3
Всего:	3,9	18,9	7,5	11,2	19,7	23,5

«четные» кислоты C<sub>16</sub> и C<sub>18</sub>. Однако такого соответствия в распределении монокарбоновых кислот в продуктах окисления суммарной смолы и низкокипящих фракций фенолов уже не наблюдается: в последних обнаруживается значительно меньше кислот выше C<sub>10</sub> и больше кислот до C<sub>10</sub>. Состав дикарбоновых кислот, полученных при окислении суммарных фенолов и их фракций, относительно хорошо совпадает с составом дикарбоновых кислот в продуктах окисления суммарной смолы. Это позволяет сделать вывод, что источники образования дикарбоновых кислот из суммарной смолы и из фенолов, а также из керогена одни и те же.

Если сравнивать составы ароматических кислот, которые образуются при окислении суммарной смолы и фенолов, то и здесь можно найти много общего. В обоих случаях больше всего образуется ортофталевой и тримеллитовой кислот (см. табл. 3). Однако в продуктах окисления фракций фенолов наряду с ортофталевой кислотой в значительных количествах обнаруживаются нафтойные кислоты (1- или 2-изомеры). Поэтому на хроматограммах метиловых эфиров карбоновых кислот с применением колонки 2 воспроизводится один пик, а с использованием колонки 1 — два пика (см. рис. 3). Эти хроматограммы хорошо согласуются с хроматограммой в [6], полученной при разделении метиловых эфиров карбоновых кислот на фазе OV-17. На хроматограммах бензолкарбоновых кислот, полученных из суммарной смолы, на этом месте относительно пусто, нет заметных пиков каких-либо соединений. Более того, на хроматограммах продуктов окисления фенолов видны даже пики, соответствующие нафтилдикарбоновым кислотам, но их доля уже незначительна.

В сланцевых фенолах обнаружены оксипроизводные нафталина [7, 8]. Их присутствие в фенолах можно объяснить образованием ортофталевых



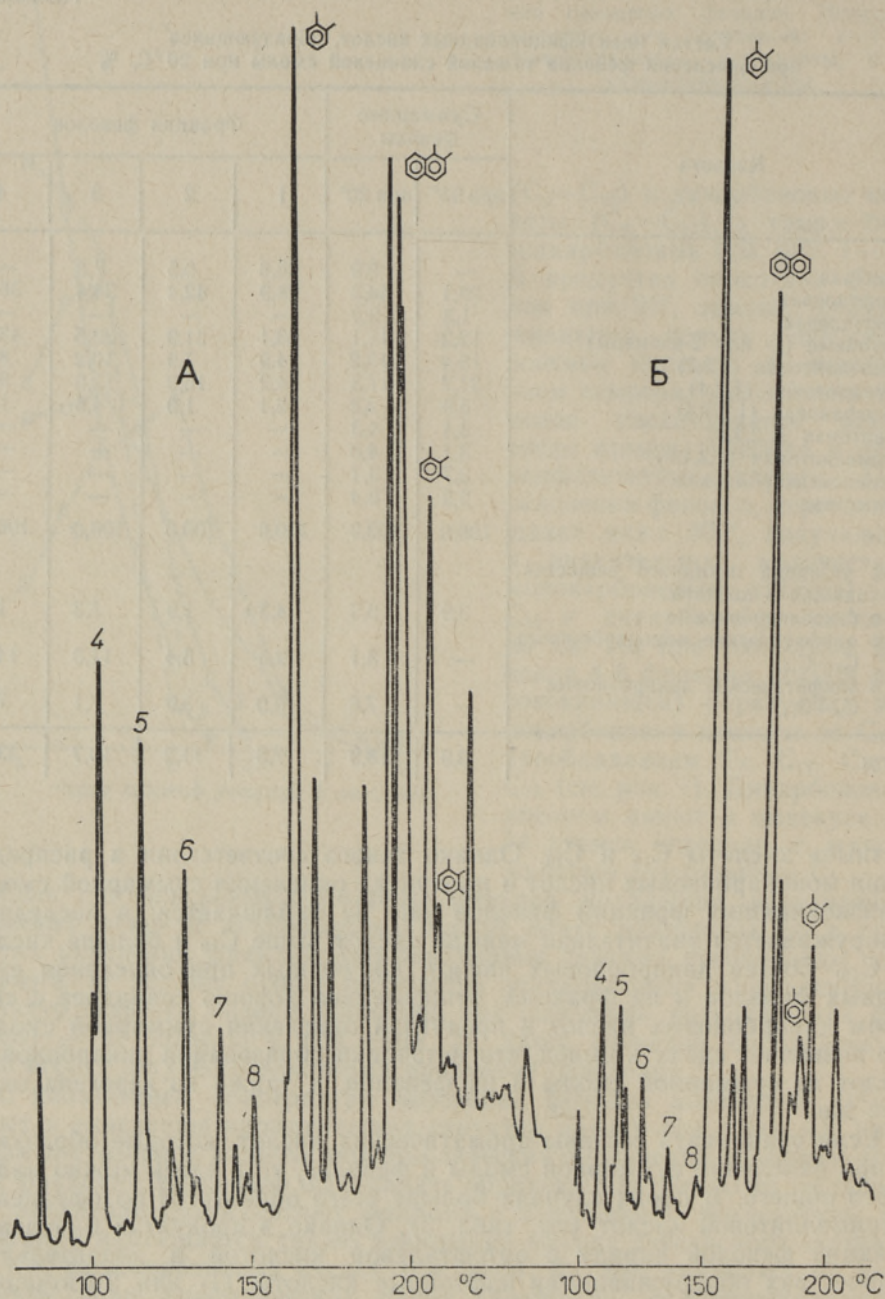


Рис. 3. Хроматограммы метиловых эфиров кислот эфирного экстракта продуктов окисления 1-й фракции фенолов.

Условия хроматографирования. Колонка 1: 1,6% LAC 2-R-446 на геза-сорбе AW, 0,100—0,125 мм, 0,3×100 см, 4°/мин (А); колонка 2: 1,2% апиезона L + 0,3% дистеарата полиэтиленгликоля на инертоне AW-HMDS, 0,125—0,160 мм, 0,3×100 см, 4°/мин (Б). Цифры у пиков означают число атомов углерода в *n*-алкановых дикарбоновых кислотах.

вой и других бензолкарбоновых кислот, но причина образования нафтойных кислот остается пока не понятной. Если в качестве источников этих кислот в более высококипящих фракциях можно предполагать



наличие всевозможных нафтилсодержащих окиссоединений, то для фракций фенолов, которые перегоняются до 300°, это предположение явно неверно. Присутствие алкилпроизводных нафталина в фенолах, которые выделены из бензольного раствора сланцевой смолы щелочной экстракцией, тоже маловероятно.

Результаты настоящей работы показали, что при окислении сланцевых фенолов в основном образуются те же продукты, что и при окислении суммарной сланцевой смолы. Но вместе с тем продукты окисления фенолов содержат и индивидуальные соединения, которые отсутствуют в продуктах окисления суммарной смолы. Чтобы дать ответы на вопросы об источниках этих индивидуальных соединений, нужны дальнейшие исследования как фенолов, так и других составляющих сланцевой смолы.

### Выводы

1. Доля углерода исходного вещества, переходящая в двуокись углерода и щавелевую кислоту при окислении суммарных фенолов, составляет 51—57%, а при окислении фракций фенолов — 37—50%. Газохроматографически идентифицированные кислоты содержат максимально 24% углерода исходных фенолов, среди них установлены алифатические монокарбоновые  $C_4$ — $C_{18}$ , дикарбоновые  $C_4$ — $C_{14}$  и ароматические кислоты.

2. При окислении суммарных фенолов, как и суммарной тяжелой смолы, среди образовавшихся ароматических кислот преобладают ортофталевая и тримеллитовая. В продуктах окисления фракций фенолов тримеллитовой кислоты образуется относительно мало, зато в значительных количествах, равных количеству ортофталевой кислоты, получают 1- или 2-нафтойные кислоты. Последние в продуктах окисления суммарной смолы практически отсутствуют.

### ЛИТЕРАТУРА

1. *Randall, R. B., Menger, M. D., Groocock, C. M.* The alkaline permanganate oxidation of organic substances selected for their bearing upon the chemical constitution of coal. — *Proc. Royal Soc.*, 1938, **A165**, N 992, 432—452.
2. *Поконова Ю. В., Проскуряков В. А., Леванский В. Л.* Химия и технология сланцевых фенолов. Л., 1979, 83—85.
3. *Кокурин А. Д., Галуткина К. А.* Изучение фенолов тяжелой сланцевой смолы. — *Ж. прикл. хим.*, 1966, № 2, 410—414.
4. *Побуль Л., Клесмент И., Арро Я.* Исследование тяжелой смолы полукоксования сланца-кукерсита. 2. Окисление перманганатом калия. — *Изв. АН ЭССР. Хим.*, 1983, **32**, № 3, 202—207.
5. *Арро Я., Грюнер Э., Кивирахк С., Клесмент И., Куузик М., Линдари Э.* Исследование тяжелой смолы полукоксования сланца-кукерсита. 1. Вопросы разделения суммарной смолы. — *Изв. АН ЭССР. Хим.*, 1983, **32**, № 3, 195—201.
6. *Hayatsu, R., Wanans, R. E., Scott, R. G., McBeth, R. L.* Investigation of aqueous sodium dichromate oxidation for coal structural studies. — *Fuel*, 1981, **60**, N 1, 77—86.
7. *Лиле Ю. Э.* Исследования в области алкилрезорцинов. Автореф. докт. дис. Таллин, 1973, 47.
8. *Лиле Ю. Э., Кундель Х. А., Мурд А. Г.* О содержании диоксида нафталинов в фенолах сланцевой смолы полукоксования. — В кн.: Добыча и переработка горючих сланцев. Тр. Ин-та сланцев, вып. 17. Л., 1968, 147—155.

Институт химии  
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию  
29/V 1984



Linda POBUL, I. KLESMENT, J. ARRO

### PÕLEVKIVI RASKOLI FENOOLIDE KOOSTIS

#### 3. Summaarsete fenoolide oksüdeerimise tulemused

Summaarsete fenoolide ja neist destilleeritud fraktsioonide oksüdeerimisel leelise kaaliumpermanganaadiga muutub pool fenoolide süsinikust süsihappegaasiks ja oblikhappeks ning veerand alifaatseteks monokarboksüülhappedeks  $C_4-C_{18}$  ja dikarboksüülhappedeks  $C_4-C_{14}$ . Vähesel määral moodustub ka 1,2- ja 1,2,4-benseenkarboonhappeid ja naftaleenhappeid. Oli fenoolse ja neutraalse osa oksüdeerimisel saadakse niisamasuguseidprodukte.

Linda POBUL, I. KLESMENT, J. ARRO

### COMPOSITION OF HEAVY SHALE OIL PHENOLS

#### 3. Oxidation of total oil phenols

By alkaline potassium permanganate oxidation of total phenols and their distilled fractions, a half of their carbon is transformed into carbon dioxide and oxalic acid, a quarter into aliphatic monocarboxylic acids  $C_4-C_{18}$  and dicarboxylic acids  $C_4-C_{14}$ . Low quantities of 1,2- and 1,2,4-benzenecarbonic and naphthalene acids are also formed. Oxidation of the phenolic and neutral part of shale oil results in similar products.